

2

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Yoshihiro KURII, et al.

GAU: 1762

SERIAL NO: 09/912,318

EXAMINER:

FILED July 26, 2001

FOR: MICRO-ETCHING COMPOSITION FOR COPPER OR COPPER ALLOY, MICRO-ETCHING METHOD, AND
METHOD FOR MANUFACTURING PRINTED CIRCUIT BOARD

SEP 21 2001

REQUEST FOR PRIORITY

RECEIVED

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

SEP 25 2001

SIR:

- Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number [US App No], filed [US App Dt], is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

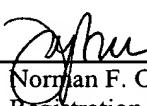
In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	2000-229472	July 28, 2000

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- are submitted herewith
- will be submitted prior to payment of the Final Fee
- were filed in prior application Serial No. filed
- were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
(B) Application Serial No.(s)
 - are submitted herewith
 - will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

 Norman F. Oblon
 Registration No. 24618


22850

 Tel. (703) 413-3000
 Fax. (703) 413-2220
 (OSMMN 10/98)

09/912,318



日本特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年 7月28日

出願番号

Application Number:

特願2000-229472

出願人

Applicant(s):

メック株式会社

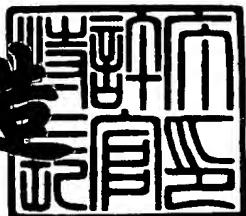
RECEIVED

SEP 25 2001

TC 1700

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



2001年 8月 3日

出証番号 出証特2001-3068952

【書類名】 特許願
【整理番号】 P-35401
【提出日】 平成12年 7月28日
【あて先】 特許庁長官 殿
【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東初島町1番地 メック株式会社内
【氏名】 栗井 良浩
【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東初島町1番地 メック株式会社内
【氏名】 亀田 悅司
【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東初島町1番地 メック株式会社内
【氏名】 中村 幸子
【特許出願人】
【識別番号】 000114488
【氏名又は名称】 メック株式会社
【代理人】
【識別番号】 100105647
【弁理士】
【氏名又は名称】 小栗 昌平
【電話番号】 03-5561-3990
【選任した代理人】
【識別番号】 100105474
【弁理士】
【氏名又は名称】 本多 弘徳
【電話番号】 03-5561-3990
【選任した代理人】
【識別番号】 100108589
【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0006867

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 銅または銅合金のマイクロエッティング剤およびそれを用いるマイクロエッティング法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 硫酸および過酸化水素からなる主剤と、フェニルテトラゾールおよび塩素イオン源からなる助剤とを含む水溶液からなる銅または銅合金のマイクロエッティング剤。

【請求項2】 銅または銅合金の表面を、硫酸および過酸化水素からなる主剤と、フェニルテトラゾールおよび塩素イオン源からなる助剤とを含む水溶液に接触させ、0.5~3μmエッティングしてその表面を粗化することを特徴とするマイクロエッティング法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、プリント配線板の製造等に有用な銅または銅合金のマイクロエッティング剤、およびそれを用いるマイクロエッティング法に関する。

【0002】

【従来の技術】

多層プリント配線板は、絶縁層で隔てられた複数層の導電層を有する積層板である。前記多層プリント配線板には、内側が銅めっきされた貫通孔が形成されており、それによって各導電層が電気的に接続されている。

前記導電層は銅からなり、前記絶縁層は樹脂からなるが、銅と樹脂とは接着性に劣っている。そこで、銅の樹脂に対する接着性を向上させるため、一般に銅表面を高温の強アルカリ性水溶液で処理して銅表面に微細な針状の酸化銅を形成する黒化処理とよばれる処理が行なわれている。

【0003】

しかし、銅表面に形成された針状の酸化銅は、貫通孔のめっき工程において、酸性のめっき液に溶解しやすいという問題がある。この酸化銅が溶解する現象は、ハローイングと呼ばれている。また、黒化処理は作業性が悪く、時間がかかると

いう問題もある。そこで、この問題を回避するため、針状の酸化銅をその形状を保持したまま還元剤によって銅に還元し、酸性のめっき液に溶解しにくくする方法も採用されている。しかし、この方法は工程数が増加し、望ましくない。

【0004】

このため、工程数が少なく、生産性に優れた方法として、硫酸および過酸化水素を主剤とするマイクロエッティング剤により銅表面を粗化し、樹脂に対する接着性を向上させる方法が検討されている。

【0005】

例えば特許第2740768号明細書には、無機酸、過酸化水素、トリアゾール等の腐食防止剤および界面活性剤を含有する水溶液により、銅表面を粗化することが記載されている。また、特開平10-96088号公報には、無機酸、過酸化物、アゾールおよびハロゲン化物を含有する水溶液により銅表面を粗化することが記載されている。また、特開平11-21517号公報には、酸、過酸化水素等の酸化剤、トリアゾール等の腐食防止剤およびハロゲンイオンを含有する水溶液により、銅表面を粗化することが記載されている。

【0006】

また、特開平11-29883号公報には、硫酸、過酸化水素およびテトラゾール誘導体を含有する水溶液により、銅表面を粗化することが記載されている。また、特開平11-315381号公報には、無機酸、過酸化水素およびアミンを含有する水溶液により銅表面を粗化することが記載されている。また、特開平11-140669号公報には、無機酸、過酸化水素およびアルカンスルホン酸等の安定剤を含有する水溶液により、銅表面を粗化することが記載されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、前記マイクロエッティング剤を用いる方法においても、樹脂との接着性が不充分であったり、銅を処理し続けていると褐色ないし黒色の析出物が生じる場合があり、さらなる改良が求められている。

従って、本発明は、上記従来の欠点を克服し、樹脂との接着性が向上し、かつ連続して銅または銅合金を処理しても褐色ないし黒色の析出物の生じることのな

い銅または銅合金のマイクロエッティング剤およびそれを用いるマイクロエッティング法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らの研究によれば、従来の硫酸および過酸化水素を主剤とするマイクロエッティング剤に、新規な組み合わせの助剤を用いることにより、銅または銅合金の表面を十分に粗化することができ、かつ連続して銅または銅合金を処理しても褐色ないし黒色の析出物の生じることのないことを見い出し、本発明を完成した。

【0009】

即ち、本発明は、硫酸および過酸化水素からなる主剤と、フェニルテトラゾールおよび塩素イオン源からなる助剤とを含む水溶液からなる銅または銅合金のマイクロエッティング剤、ならびに銅または銅合金の表面に、前記マイクロエッティング剤に接触させ、0.5~3 μmエッティングしてその表面を粗化することを特徴とするマイクロエッティング法である。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明のマイクロエッティング剤における硫酸の濃度は、エッティング速度やエッティング液の銅溶解許容量に応じて調整されるが、通常60~220 g/リットル、好ましくは90~220 g/リットルである。硫酸の濃度が60 g/リットル未満ではエッティング速度が遅くなり、一方220 g/リットルをこえても濃度の増加に見合うエッティング速度の増加がなく、また硫酸銅の結晶が析出しやすくなる。

【0011】

本発明に用いられる過酸化水素の濃度は、エッティング速度や表面粗化能力に応じて調整されるが、通常5~70 g/リットル、好ましくは7~56 g/リットルである。過酸化水素の濃度が5 g/リットル未満ではエッティング速度が遅く、銅表面を充分に粗化できず、一方70 g/リットルを超えるとエッティング速度が速くなりすぎて一様なエッティングができなくなり、また銅表面を充分に粗化でき

なくなる。

【0012】

本発明のマイクロエッティング剤には、前記硫酸および過酸化水素からなる主剤に加え、過酸化水素の分解を抑制し、かつ表面を粗化させるために、助剤としてフェニルテトラゾールと塩素イオン源が配合される。

本発明においては、イミダゾール、トリアゾール、テトラゾールなどの種々のアゾール類のうちでも、特にフェニルテトラゾールを使用することにより、銅表面が充分に粗化され、過酸化水素の分解が著しく抑制されるという効果がえられる。

【0013】

前記フェニルテトラゾールとしては、例えば1-フェニルテトラゾール、5-フェニルテトラゾール等があげられるが、水に溶解させやすいという点から5-フェニルテトラゾールが好ましい。なお、前記フェニルテトラゾールとしては、前記効果を発現させるものである限り、 $-NH_2$ 基、 $-SH$ 基などの置換基を有していてもよく、カルシウム、銅、ナトリウムなどとの金属塩であってもよい。

【0014】

前記フェニルテトラゾールの濃度は、粗化形状やエッティング液の銅溶解許容量に応じて調整されるが、0.01~0.4g/リットルが好ましく、さらに0.03~0.35g/リットルが好ましい。フェニルテトラゾールの濃度が0.01g/リットル未満ではエッティング速度が遅くて充分に粗化することができず、0.4g/リットルを超えると液中に安定に溶解させにくくなる。

【0015】

前記塩素イオン源としては、塩素イオン源としては、例えば塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化アンモニウム、塩酸等があげられる。

【0016】

前記塩素イオン源の濃度は、粗化形状やエッティング速度に応じて調整されるが、塩素イオンとして1~60ppmが好ましく、さらに2~10ppmが好ましい。塩素イオン濃度が1ppm未満では銅表面を充分に粗化できず、一方60ppmを超えた場合もエッティング速度が遅くなり、銅表面を充分に粗化できなくな

る。

【0017】

本発明のマイクロエッティング剤には、マイクロエッティング剤を連続して使用して多量の銅または銅合金を処理する場合の過酸化水素の分解を抑制するため、ベンゼンスルホン酸類を添加することが好ましい。前記ベンゼンスルホン酸類は、マイクロエッティング剤中では、過酸化水素により酸化され、褐色ないし黒色の沈澱を生じることが知られている（特開平11-140669号公報）。

【0018】

本発明においては、ベンゼンスルホン酸類がフェニルテトラゾールと併用されることにより、褐色の沈澱を生じることなく過酸化水素の分解抑制作用が発現する。前記ベンゼンスルホン酸類の具体例としては、例えばベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、m-キシレンスルホン酸、フェノールスルホン酸、クレゾールスルホン酸、スルホサリチル酸、m-ニトロベンゼンスルホン酸、p-アミノベンゼンスルホン酸等があげられる。

【0019】

前記ベンゼンスルホン酸類の濃度は、液中の過酸化水素の安定性に応じて調整されるが、10g/リットル以下が好ましく、さらに2~4g/リットルが好ましい。ベンゼンスルホン酸類は、濃度が10g/リットルをこえても添加量の増加に見合う過酸化水素の安定効果の向上は見られない。

【0020】

本発明のマイクロエッティング剤には、消泡剤、界面活性剤などの種々の添加剤を、必要に応じて添加してもよい。

【0021】

本発明のマイクロエッティング剤は、前記の各成分を水に溶解させることにより容易に調整することができる。前記水としては、イオン交換水が好ましい。

【0022】

前記マイクロエッティング剤の使用方法としては、例えば銅または銅合金にマイクロエッティング剤をスプレーする方法、マイクロエッティング剤中に銅または銅合金を浸漬する方法などがあげられる。

【0023】

エッティング量は、銅表面に接触させる樹脂の種類などにより適宜設定すればよいが、0.5~3 μmが好ましく、さらに1~2.5 μmが好ましい。前記エッティング量が0.5 μm未満では、銅表面を充分に粗化することができず、一方3 μmを超えてても樹脂との接着性の向上は得られない。

なお、本明細書にいうエッティング量とは被処理剤のエッティング前後の重量変化と銅の表面積、密度から算出したエッティング深さをいう。エッティング量は、マイクロエッティング剤の組成、温度、エッティング時間により調製することができる。

マイクロエッティング剤を使用する際の温度は通常20~40℃の範囲であり、エッティング時間は通常10~120秒の範囲である。

【0024】

前記のごとき本発明のマイクロエッティング剤で処理された銅または銅合金の表面は、粗化されて深い凹凸が一様に形成されており、樹脂との接着性に優れた表面である。例えば多層プリント配線板の製造に用いる場合、まず内層基板の銅を脱脂し、水洗したのち、本発明のマイクロエッティング剤をスプレーして0.5~3 μmエッティングし、銅表面を粗化する。ついで水洗し乾燥する。えられた内層基板をプリプレグと積層プレスすると、銅表面の凹凸によるアンカー効果でプリプレグと物理的に強固に接合される。

これにより、例えばリフローはんだ付け時にプリント配線板に熱ストレスがかからっても、銅とプリプレグとの界面で剥離が生じない。

【0025】

本発明のマイクロエッティング剤は、種々の用途に使用することができる。例えば、前記プリプレグの他、ソルダーレジスト、ドライフィルムレジスト、電着レジスト、接着剤等の樹脂との接着性を向上させることができる。特にビルドアッププリント配線板の層間絶縁樹脂との接着性を向上させるためにも有効である。さらにリードフレームの表面処理にも有用であり、封止樹脂との接着性を向上させることができる。

【0026】

前記樹脂としては、例えばフェノール樹脂、エポキシ樹脂、耐熱エポキシ樹脂

、ポリイミド、ピスマレイミド・トリアジン樹脂、ポリフェニレンエーテルなどがあげられるが、これらに限定されるものではない。

【0027】

また、本発明のマイクロエッティング剤によって粗化された銅または銅合金の表面は、はんだ付け性やめっき膜の接着性にも優れているため、プリント配線板のはんだコートの前処理、電解めっき、無電解めっき等の前処理としても有用である。

【0028】

さらに、本発明のマイクロエッティング剤は、エッティング量によって処理後の銅または銅合金の光沢や色調を調節することができる。たとえば光沢を少なくすると、感光性樹脂の下地とした場合に解像度が向上する効果が得られ、またプリント配線板回路の自動光学検査機（A O I）の誤動作が少なくなるという効果が得られ、またプリント配線板をレーザによって穿孔する場合は銅表面でのレーザ光の反射を少なくするという効果が得られる。

次に実施例により、本発明をさらに具体的に説明する。

【0029】

【実施例】

実施例1～6および比較例1～4

（はんだ耐熱性）

両面に厚さ $1.8 \mu m$ 銅箔を張り合わせたガラス布エポキシ樹脂含浸銅張積層板（FR-4 グレード）に、表1～3に示す組成のマイクロエッティング剤を $25^{\circ}C$ で 30 秒間スプレーし、銅表面をエッティングした。エッティング量は $2 \mu m$ であった（実施例1）。得られた表面を電子顕微鏡によって 3500 倍で観察した。

結果を表1～3に示す。

【0030】

えられた銅張積層板の両面にガラス布エポキシ樹脂含浸プリプレグ（FR-4 グレード）を積層プレスした後、周辺部を切り取り、テストピースを作製した。次にえられたテストピースにプレッシャークッカーにて $121^{\circ}C$ 、100% RH、2 気圧、4 時間の負荷を与えた後、J I S C 6481 に準じて $270^{\circ}C$ の

溶融はんだ浴中に1分間浸漬し、はんだ耐熱性を評価した。結果を表1～3に示す。

【0031】

(引き剥がし強さ)

厚さ70 μ mの電解銅箔のS面に、表1～3に示す組成のマイクロエッティング剤を25℃で30秒間スプレーし、銅表面をエッティングした。えられた銅箔の処理面に、前記プリプレグを積層プレスした後、JIS C 6481に準じて幅1cmの銅箔を残して残りの銅箔を除去し、引き剥がしき強さを測定した。結果を表1～3に示す。

【0032】

(ハローイング)

両面に厚さ35 μ m銅箔を張り合わせたガラス布エポキシ樹脂含浸銅張積層板(FR-4グレード)に、表1～3に示す組成のマイクロエッティング剤を25℃で30秒間スプレーし、銅表面をエッティングした。得られた積層板の両面に前記プリプレグを挟んで厚さ18 μ m銅箔を積層してプレスし、4層基板を作製した。

得られた4層基板に、径0.4mm、回転数7000rpmのドリルで孔あけした。次に、得られた4層板を4規定の塩酸に2時間浸漬したのち取り出し、内層の銅箔が観察できるように水平研磨し、内層銅泊のハローの発生状況を顕微鏡により100倍で観察した。結果を表1～3に示す。

【0033】

(析出物)

表1～3に示す組成のマイクロエッティング剤に、1リットル当たり30gの銅を溶解させた後、25℃で168時間放置し、析出物の有無を調べた。

結果を表1～3に示す。

【0034】

比較例5

マイクロエッティングの代わりに、亜塩素酸180g/リットル、水酸化ナトリウム32g/リットルおよびリン酸3ナトリウム10g/リットルを含有する水

溶液に70℃で5分間浸漬する処理（黒化処理）を行なって銅表面に黒色の酸化皮膜を形成し、実施例1と同様に評価した。結果を表3に示す。

【0035】

【表1】

実施例番号	組成 (g/リットル)	マイクロエッキング後 の表面	はんだ耐熱性	引き剥がし強さ (N/mm)	ハローベンディング	析出物
1	硫酸 過酸化水素 5-フェニルテトラノール トルエンスルホン酸 塩化ナトリウム イオン交換水	100 30 0.2 2 3ppm 残 100	細かく深い凹凸が一様 に形成されていた。 ブリブレグの離れなし	1. 3	なし	なし
2	硫酸 過酸化水素 5-フェニルテトラノール フェノールスルホン酸 塩化ナトリウム イオン交換水	30 0.2 2 3ppm 残 100	同上	1. 3	なし	なし
3	硫酸 過酸化水素 5-フェニルテトラノール クレハノールスルホン酸 塩化ナトリウム イオン交換水	30 0.2 2 3ppm 残 100	同上	1. 3	なし	なし

表1

【0036】

【表2】

実施例番号	組成 (g/リットル)	マイクロエッティング後 の表面	はんだ耐熱性	引き剥がし強さ (N/mm)	ハローリング	析出物
4	硫酸 過酸化水素 5-フェニルテトラノール クレゾールスルホン酸 塩化ナトリウム イオン交換水	100 15 0.05 1 2ppm (塩素イオン濃度) 残	細かく深い凹凸が一樣 に形成されていた。 プリフレクの離れなし	1. 2 なし	なし なし	なし
5	硫酸 過酸化水素 5-フェニルテトラノール クレゾールスルホン酸 塩化ナトリウム イオン交換水	200 50 0.35 10 10ppm (塩素イオン濃度) 残	同上	1. 3 なし	なし なし	なし
6	硫酸 過酸化水素 5-フェニルテトラノール 塩化ナトリウム イオン交換水	200 60 0.35 10 10ppm (塩素イオン濃度) 残	同上	1. 3 なし	なし なし	なし

表2

【0037】

【表3】

実施例 番号	組成 (g/リットル)	マイクロエッティング後 の表面	はんだ耐熱性	引き剥がし強さ (N/mm)	ハローリング	析出物
比較例 1	硫酸 過酸化水素 フェノールスルホン酸 塩化ナトリウム イオン交換水	100 30 2 3ppm (塩素イオン濃度) 残	細かく浅い凹凸が形成 されていた。 プリフレグの融れあり	0.2 なし	なし	なし
比較例 2	硫酸 過酸化水素 5-フェニルテトラノール イオン交換水	100 30 0.2 残	同上	0.3 なし	なし	なし
比較例 3	硫酸 過酸化水素 テトラノール 塩化ナトリウム イオン交換水	100 30 0.2 3ppm (塩素イオン濃度) 残	同上	0.3 なし	なし	なし
比較例 4	硫酸 過酸化水素 ベンゾナトリアノール 塩化ナトリウム イオン交換水	100 30 0.2 3ppm (塩素イオン濃度) 残	同上 プリフレグの融れなし	0.3 なし	なし	茶褐色の 粘着物が 液面に 浮遊して いた
比較例 5		(黒化処理)	細かい針状の結晶が形 成されていた	同上 1.4	あり	—

表3

【0038】

表1～3に示されるように、本発明のマイクロエッチング剤を用いると、プリプレグとの接着性に優れた細かく深い凹凸が形成された銅表面を得ることができた。

これに対し、アゾール類としてフェニルテトラゾール以外の化合物を用いた比較例1～3の場合には、銅表面に形成される凹凸が浅く、プリプレグとの接着性に劣っていた。

【0039】

また、比較例4はアゾール類としてベンゾトリアゾールを用いたため、はんだ耐熱性は良好であったが、引き剥がし強さに劣っていた。しかも、ベンゾトリアゾールと過酸化水素との反応物と推定される析出物が生じていた。

そこで、実施例1のマイクロエッチング剤と比較例4のマイクロエッチング剤のそれぞれに、1リットルあたり30gの銅を溶解させた後、25℃で168時間放置し、過酸化水素の安定性を試験した。

その結果、実施例1のマイクロエッチング剤では過酸化水素の残存率は95%であったのに対し、比較例4のマイクロエッチング剤では過酸化水素の分解抑制作用が不充分で、その残存率は70%であった。

【0040】

【発明の効果】

本発明により、樹脂との接着性が向上し、かつ連続して銅または銅合金を処理しても褐色ないし黒色の析出物の生じることのない銅または銅合金のマイクロエッチング剤およびそれを用いるマイクロエッチング法を提供することができる。

また、本発明のマイクロエッチング剤は、プリント配線板の製造工程で広く用いられている硫酸と過酸化水素とをベースとしたものであり、工程管理が容易で、かつ連続して使用することが可能である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 樹脂との接着性が向上し、かつ連続して銅または銅合金を処理しても褐色ないし黒色の析出物の生じることのない銅または銅合金のマイクロエッティング剤およびそれを用いるマイクロエッティング法を提供すること。

【解決手段】 硫酸および過酸化水素からなる主剤と、フェニルテトラゾールおよび塩素イオン源からなる助剤とを含む水溶液からなる銅または銅合金のマイクロエッティング剤、ならびに銅または銅合金の表面上に、前記マイクロエッティング剤に接触させ、0.5~3 μ mエッティングしてその表面を粗化することを特徴とするマイクロエッティング法。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000114488]

1. 変更年月日 1990年 8月 8日
[変更理由] 新規登録
住 所 兵庫県尼崎市東初島町1番地
氏 名 メック株式会社